

# EUROPEAN PATENT OFFICE

AB

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 62046933  
PUBLICATION DATE : 28-02-87

APPLICATION DATE : 23-08-85  
APPLICATION NUMBER : 60185059

APPLICANT : SEIKO EPSON CORP;

INVENTOR : UCHIYAMA SHOICHI;

INT.CL. : C03B 37/014 C03B 20/00

TITLE : PRODUCTION OF QUARTZ GLASS TUBE

ABSTRACT : PURPOSE: To produce a quartz glass tube having high quality and high accuracy by perpendicularly holding a tubular gel or quartz glass tube obtd. by sintering the gel from a sol and heating the same to an adequate temp.

CONSTITUTION: The tubular gel or quartz glass tube subjected to at least one time of sintering is held in such a manner that the inclination of the tube axis from the perpendicular is within 10° in the production of the quartz glass tube by a sol-gel method. The tube is then passed through an annular heater and is heated to 1,500–2,200°C by which the quartz glass tube remarkably improved in the optical quality is obtd. without deteriorating the dimensional accuracy. The above-mentioned tubular gel is subjected to the pore closure in an He atmosphere or under the reduced pressure or the He atmosphere under the reduced pressure, etc., then to the above-mentioned heating treatment. An annular gas burner H<sub>2</sub> and acetylene or annular heater of graphite, W, Mo, etc., high temp. gas furnace, IR image furnace, etc., are usable as the above- mentioned heater.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-46933

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>  
C 03 B 37/014  
20/00

識別記号

庁内整理番号  
8216-4G  
7344-4G

⑭ 公開 昭和62年(1987)2月28日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 石英ガラス管の製造方法

⑯ 特 願 昭60-185059

⑰ 出 願 昭60(1985)8月23日

⑱ 発 明 者	池 尻 昌 久	諏訪市大和3丁目3番5号	株式会社諏訪精工舎内
⑱ 発 明 者	神 戸 貞 男	諏訪市大和3丁目3番5号	株式会社諏訪精工舎内
⑱ 発 明 者	森 禎 一 郎	諏訪市大和3丁目3番5号	株式会社諏訪精工舎内
⑱ 発 明 者	青 木 三 喜 男	諏訪市大和3丁目3番5号	株式会社諏訪精工舎内
⑱ 発 明 者	内 山 正 一	諏訪市大和3丁目3番5号	株式会社諏訪精工舎内
⑲ 出 願 人	セイコーエブソン株式 会社	東京都新宿区西新宿2丁目4番1号	
⑳ 代 理 人	弁理士 最 上 務		

明 細 書

発 明 の 名 称

石英ガラス管の製造方法

特 許 請 求 の 範 囲

- (1) ソルーゲル法による石英ガラス管の製造において、少くとも1回焼結した管状ゲルあるいは石英ガラス管を、管軸を鉛直からの傾きが10°以内になるように保持し、1500～2200℃に加熱することを特徴とする石英ガラス管の製造方法。
- (2) 1500～2200℃に加熱する前に、管状ゲルを以下に示す3つの方法のうちいずれかの方法を用いて閉孔化処理することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の石英ガラス管の製造方法。
- 1) ヘリウム雰囲気中で閉孔化する。
  - 2) 減圧下で閉孔化する。
  - 3) ヘリウム雰囲気にした後、減圧にして閉孔化する。
- (3) 1500～2200℃に加熱する際に、水素あるいはアセチレン等のガスバーナーを用いることを特

徴とする特許請求の範囲第1項記載の石英ガラス管の製造方法。

- (4) ガスバーナーとしてリング状バーナーを用い、その中を、少くとも1回焼結した管状ゲルあるいは石英ガラス管を通すことを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の石英ガラス管の製造方法。
- (5) 1500～2200℃に加熱する際に、黒鉛あるいはタングステンあるいはモリブデンを発熱体とした高温炉を用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の石英ガラス管の製造方法。
- (6) 1500～2200℃に加熱する際に、ガスの燃焼を熱源とする高温ガス炉を用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の石英ガラス管の製造方法。
- (7) 1500～2200℃に加熱する際に、発熱体として黒鉛あるいはタングステンあるいはモリブデンのリング状ヒーターを用い、その中を、少くとも1回焼結した管状ゲルあるいは石英ガラス管を通すことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の石英ガラス管の製造方法。

(8) 1500 ~ 2200 °C に加熱する際に、赤外線イメージ炉を用い、その中を、少くとも1回焼結した管状ゲルあるいは石英ガラス管を通すことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の石英ガラス管の製造方法。

(9) 少くとも1回焼結した管状ゲルあるいは石英ガラス管をリング状バーナーあるいはリング状ヒーターあるいは赤外線イメージ炉を通す際、通過速度を変化させながら通すことを特徴とする特許請求の範囲第4項、第7項又は第8項のいずれかに記載の石英ガラス管の製造方法。

(10) 少くとも1回焼結した管状ゲルあるいは石英ガラス管の両端を保持し、リング状バーナーあるいはリング状ヒーターあるいは赤外線イメージ炉を通すことを特徴とする特許請求の範囲第4項、第7項又は第8項のいずれかに記載の石英ガラス管の製造方法。

(11) 少くとも1回焼結した管状ゲルあるいは石英ガラス管の両端を保持し、同期させて動かしながら、リング状バーナーあるいはリング状ヒーター

あるいは赤外線イメージ炉を通すことを特徴とする特許請求の範囲第10項記載の石英ガラス管の製造方法。

(12) 少くとも1回焼結した管状ゲルあるいは石英ガラス管をリング状バーナーあるいはリング状ヒーターあるいは赤外線イメージ炉に送る速度よりも引き出す速度の方を大きくすることを特徴とする特許請求の範囲第10項記載の石英ガラス管の製造方法。

#### 発明の詳細な説明

##### 〔産業上の利用分野〕

本発明は、ゾルーゲル法による石英ガラス管の製造方法に関する。

##### 〔発明の概要〕

本発明は、ゾルーゲル法による石英ガラス管の製造方法において、焼結後の管状ゲルあるいは石英ガラス管を鉛直に保持し、1500 ~ 2200 °C に加熱することにより、寸法精度を悪化させることなく石英ガラスの光学的品質を著しく向上させたものである。

##### 〔従来の技術〕

石英ガラスを光学的用途に用いる場合、石英ガラス中に残存するインクルージョン、気泡等を徹底的に除去する必要がある。ゾルーゲル法による石英ガラス合成においては、単にシリカゾルをゲル化させ、乾燥後 800 ~ 1400 °C に加熱しただけでは、得られる石英ガラス中にインクルージョン、気泡等が残存し、光学的用途には使用できない。そこで、ゾルに超音波を照射し分散性を良くしたり、遠心分離、フィルターによる炉過を行い酸集した粒子や異物を除去することにより、得られる石英ガラス中に残存するインクルージョンを減少させることができる。また、ヘリウム雰囲気や減圧下で焼結することにより、気泡の発生を防ぐことができる。しかし、これらの処理を施しても、得られる石英ガラス中に残存するインクルージョンを皆無にできないため、極めて高い品質が要求される分野には応用できない。ヘリウム雰囲気あるいは減圧下で焼結し、閉孔化した焼結ゲル（透明な石英ガラスになっていてもなっていない）

あるいは減圧下で閉孔化したものを、1500 ~ 2200 °C に加熱することにより、得られる石英ガラス中に残存するインクルージョン、気泡を皆無にすることができ、ゾルーゲル法によって合成した石英ガラスも、極めて高品質を要求される分野にも応用できるようになった。

一方、シリカゾルを円筒形容器にとり、管軸のまわりに回転させながらゲル化させて管状ゲルを作成し、乾燥後、焼結することにより、真円度等の寸法精度が極めて良い石英ガラス管が得られるため、極めて高精度を要求される石英ガラス管の分野にも応用できるようになった。焼結温度は、あまり高くすると得られる石英ガラス管が軟化して変形し、真円度等の寸法精度が悪化してしまうため、800 ~ 1400 °C 位が一般的である。

##### 〔発明が解決しようとする問題点及び目的〕

しかし、800 ~ 1400 °C で焼結した石英ガラス管中には、インクルージョンが残存し、極めて高品質が要求される分野には応用できない。石英ガラ

ス管中に残存するインクルージョンを符無しにするために、1500～2200℃に加熱すると、得られる石英ガラス管が軟化して変形し、真円度等の寸法精度が悪化し、極めて高精度を要求される分野には応用できない。したがって、従来の技術では、極めて高い品質と、極めて高い精度の両方が要求される分野、例えば光ファイバー用ジャケット管等には応用できない、という欠点があった。そこで本発明はこのような問題点を解決するもので、その目的とするところは、寸法精度を悪化させることなく石英ガラスの光学的品質を著しく向上させ、高品質かつ高精度の石英ガラス管の製造方法を提供するところにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明の石英ガラス管の製造方法は、ゾルゲル法による石英ガラス管の製造において、少くとも1回焼結した管状ゲルあるいは石英ガラス管を管軸を鉛直からの傾きが10°以内になるように保持し、1500～2200℃に加熱することを特徴とする。

加熱しながら管あるいはリング状の発熱体を移動させるようにすれば、変形を防ぐことができる。また、管が長い場合、管の上端あるいは下端のみを保持したのでは、高温に加熱した時に伸びてしまったり縮んでしまったりするので、管の両端を保持することが望ましい。管の両端を保持し、同期させて動かしながら、リング状の発熱体の中を過せば、変形を最少限にすることができる。また管の両端を保持し、リング状の発熱体の中へ送る速度よりも引き出す速度の方を大きくすれば、細長い管を得ることができる。管の上端あるいは下端のみを保持した場合もリング状の発熱体の中を過す速度を変化させながら加熱することにより変形を防ぐことができる。

(作用)

インクルージョンは、原料やゾル処理中に混入する無機物、焼結工程中に生成する結晶である。石英の溶解温度以上なら勿論、それ以下の温度でもインクルージョンの種類によっては溶解し、界面が消滅する。また、有機物の焼失による空隙や

石英ガラス中に残存するインクルージョンが消滅する温度は、ゾルの調製方法によって異なるが、1500℃以下ではインクルージョンを符無しにすることはできず、2200℃以上になると石英ガラスが溶解するなど実用的でない。加熱温度は、1500～2200℃が望ましい。その場合、乾燥後のゲルをそのまま1500～2200℃に加熱すると発泡するので、その前にヘリウム雰囲気あるいは減圧下で焼結し、閉孔化することが必要である。ただし、透明な石英ガラスになっていてもなっていないくても、ヘリウム雰囲気あるいは減圧下で閉孔化していれば良い。1500～2200℃に加熱する際、真円度等の寸法精度が極めて高いものを要求される場合、管状ゲルあるいは石英ガラス管の管軸を完全に鉛直に保持することが望ましいが、実的には10°位傾いても大差ない。管があまり長くない場合は、管全体を炉の中に入れ加熱すればよいが、管が長くなると、高温に加熱した時に、自重でたれてくるので、その場合は、管全体を加熱せずして、リング状の発熱体の中に管を通し、局部的に

微細クラックは高温に加熱することにより、焼結が進み消滅する。この温度は、石英ガラスの軟化点前後であることが多いので、石英ガラス板を製造する場合は問題ないが、石英ガラス管を製造する場合、自重で変形してしまい、問題になる。管軸を水平にした場合、高温にすると管がつぶれ、真円度が悪化する。管軸を鉛直にすれば、重力は半径方向には作用しないので、真円度は悪化しない。ただし、管軸方向に重力が作用するため、管にテーパが付いたりする。そこで、全体を一度に加熱せずに、リング状の発熱体の中を通し、加熱する部分が最少限になるようにすれば良い。管の上端しか保持していないときは管が伸びたり、下端しか保持していないときは管が縮んだりすることがあるが、リング状の発熱体の中を通過させる速度を制御することにより、それらの変形を最少限にすることができる。最も好ましいのは、管の両端を保持し、同期させて動かしながら、リング状の発熱体の中を通すことである。

(実施例1)

エチルシリケート ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) 200 ml, 0.02N 塩酸 108ml, 微粉末シリカ 44g を混合, 激しく攪拌し, 超音波照射, 遠心分離, 炉過を行い, 均質度の高いゾルを得た。このゾルに 0.1 N アンモニア水を加え pH 値を 5 に調整した後炉過し, その 280 ml を内径 10 cm, 長さ 10 cm のポリプロピレン製円筒形容器にとり, 管軸のまわりに 300 rpm で回転させると 1 時間後にゲル化した。得られた管状ゲルを 60℃ で 10 日間乾燥させると外径 7 cm, 内径 5.6 cm, 長さ 7 cm の乾燥ゲルが得られた。得られた乾燥ゲルをガス置換炉中で純酸素を 0.2 l/min の流量で流しながら 60℃/hr の昇温速度で 800℃ まで昇温した。800℃ で 1 時間保持した後ガスを純ヘリウムに切換え, 0.2 l/min の流量で流しながら, 60℃/hr の昇温速度で 1200℃ まで昇温し, 1200℃ で 1 時間保持したところ, 管状ゲルは, 比重 2.20, 外径 5 cm, 内径 4 cm, 長さ 5 cm で, 透明な石英ガラス管になっていた。得られた石英ガラス管中には直径数  $\mu\text{m}$  のインクルージョンが観察されたが, 気泡は全く観

察されなかった。得られた石英ガラス管を黒鉛発熱炉中に管軸が鉛直になるように立て, ヘリウムを 0.5 l/min の流量で流しながら 1800℃ まで加熱した。得られた石英ガラス管中には, インクルージョンや気泡は観察されず, 波長 0.633  $\mu\text{m}$  のレーザー光を照射したが, 散乱は観察されなかった。また, 真円度は 16  $\mu$  m であった。また, 黒鉛発熱炉の代わりに, タングステンを発熱体とした炉またはモリブデンを発熱体とした炉でも全く同様な石英ガラス管が作成できた。比較のため, 黒鉛発熱炉中に管軸を水平に置いたものを作成したところ, 断面が明らかに楕円とわかるほど変形してしまった。

## 〔実施例 2〕

実施例 1 と同様に管状ゲルを作成し乾燥した。得られた乾燥ゲルを真空炉中で純酸素を 0.2 l/min の流量で流しながら 60℃/hr の昇温速度で 800℃ まで昇温し, 800℃ で 1 時間保持した後, ロータリーポンプを用いて 1 Torr 以下まで減圧し, 以後この真空度を保ちながら 60℃/hr の昇温速度

で 1200℃ まで昇温し, 1200℃ で 1 時間保持したところ, 管状ゲルは比重 2.20, 外径 5 cm, 内径 4 cm, 長さ 5 cm で, 透明な石英ガラス管になっていた。得られた石英ガラス管中には直径数  $\mu\text{m}$  のインクルージョンが観察されたが, 気泡は全く観察されなかった。なお, 800℃ から減圧にする代わりに, 800℃ で 1 時間保持後ガスを純ヘリウムに切換え, 0.2 l/min の流量で流しながら 60℃/hr の昇温速度で 1000℃ まで昇温し, 1000℃ で 1 時間保持した後, ロータリーポンプを用いて 1 Torr 以下まで減圧し, 以後この真空度を保ちながら 60℃/hr の昇温速度で 1200℃ まで昇温し, 1200℃ で 1 時間保持しても, 全く同様な石英ガラス管が作成できた。得られた石英ガラス管を高温ガス炉中に管軸が鉛直になるように立て, プロパンガス炎で 1800℃ に加熱した。得られた石英ガラス管中には, インクルージョンや気泡は観察されず, 波長 0.633  $\mu\text{m}$  のレーザー光を照射したが, 散乱は観察されなかった。また, 真円度は 16  $\mu$  であった。

## 〔実施例 3〕

実施例 1 と同様に管状ゲルを作成し乾燥した。得られた乾燥ゲルをガス置換炉中で純酸素を 0.2 l/min の流量で流しながら 60℃/hr の昇温速度で 800℃ まで昇温した。800℃ で 1 時間保持した後ガスを純ヘリウムに切換え, 0.2 l/min の流量で流しながら, 60℃/hr の昇温速度で 1150℃ まで昇温し, 1150℃ で 1 時間保持したところ, 管状ゲルはまだ半透明だったが, 外径 5 cm, 内径 4 cm, 長さ 5 cm で比重はほぼ 2.20 であった。得られた管状ゲルを, 管軸が鉛直になるように保持し, 水素バーナーで 1800℃ になるように加熱した。得られた石英ガラス管中には, インクルージョンや気泡は観察されず, 波長 0.633  $\mu\text{m}$  のレーザー光を照射したが, 散乱は観察されなかった。なお, 水素バーナーの代わりにアセチレンバーナーを用いても, 全く同様な石英ガラス管が作成できた。

## 〔実施例 4〕

実施例 1 と同様な方法で作成したシリカゾル 4

30 mmφを内径5 mm、長さ30 cmのポリプロピレン製円筒形容器にとり、管軸のまわりに1000 rpmで回転させながらゲル化させた。得られた管状ゲルを60℃で10日間乾燥させると、外径3.5 mm、内径1.8 mm、長さ21 cmの乾燥ゲルが得られた。得られた乾燥ゲルをガス置換炉中で純酸素を0.2 L/minの流量で流しながら60℃/hrの昇温速度で800℃まで昇温した。800℃で1時間保持した後ガスを純ヘリウムに切換え、0.2 L/minの流量で流しながら、60℃/hrの昇温速度で1150℃まで昇温し、1150℃で1時間保持したところ、外径2.5 mm、内径1.3 mm、長さ15 cmの半透明な管状ゲルが得られた。比重はほぼ2.20であった。得られた管状ゲルに2.5cmφの石英ガラス棒をガラス旋盤を用いて取付け、これを鉛直に保持して、リング状水素バーナーの中を30 mm/minの速度で鉛直下方に移動させたところ管状ゲルは透明な石英ガラス管になっていた。リング状水素バーナーで加熱されている部分の管状ゲルの温度は、放射温度計で測定すると、1800℃であった。得

た後ガスを純ヘリウムに切換え、0.2 L/minの流量で流しながら、60℃/hrの昇温速度で1150℃まで昇温し、1150℃で1時間保持したところ、外径2.5 mm、内径1.3 mm、長さ25 cmの半透明な管状ゲルが得られた。比重はほぼ2.20であった。得られた管状ゲルに2.5cmφの石英ガラス棒をガラス旋盤を用いて取付け、これを鉛直に保持して、黒鉛のリング状ヒーターの中を、リング状ヒーターの周辺にアルゴンガスを流しながら1800℃に保ち、鉛直下方にはじめは30 mm/minの速度で、その後徐々に速度を上げ、最終的には50 mm/minの速度で移動させたところ管状ゲルは透明な石英ガラス管になっていた。得られた石英ガラス管中には、インクルージョンや気泡は観察されず、波長0.633μmのレーザー光を照射したが散乱は観察されなかった。真円度は16 μm、真直度は0.5 mm、テーパーは20 μmであった。比較のためリング状ヒーターの中を通す速度を30 mm/minで一定にしたところ、試料の上端の径は下端の径より1 mm小さくなってしまった。

られた石英ガラス管中には、インクルージョンや気泡は観察されず、波長0.633μmのレーザー光を照射したが、散乱は観察されなかった。また、真円度は16 μmであった。なお、リング状水素バーナーの代わりに、発熱体として黒鉛のリング状ヒーターまたはタングステンのリング状ヒーターまたはモリブデンのリング状ヒーターを用い、アルゴンガスをリング状ヒーター周辺に流しながら同様の処理をしても、全く同様な石英ガラス管が作成できた。

#### (実施例5)

実施例1と同様な方法で作成したシリカゾル700 mmφを内径5 mm、長さ50 cmのポリプロピレン製円筒形容器にとり、管軸のまわりに1000 rpmで回転させながらゲル化させた。得られた管状ゲルを60℃で10日間乾燥させると、外径3.5 mm、内径1.8 mm、長さ35 cmの乾燥ゲルが得られた。得られた乾燥ゲルをガス置換炉中で純酸素を0.2 L/minの流量で流しながら60℃/hrの昇温速度で800℃まで昇温した。800℃で1時間保持し

#### (実施例6)

実施例1と同様な方法で作成したシリカゾル1400 mmφを内径5 mm、長さ1 mのポリプロピレン製円筒形容器にとり、管軸のまわりに1000 rpmで回転させながらゲル化させた。得られた管状ゲルを60℃で10日間乾燥させると、外径3.5 mm、内径1.8 mm、長さ70 cmの乾燥ゲルが得られた。得られた乾燥ゲルをガス置換炉中で純酸素を0.2 L/minの流量で流しながら60℃/hrの昇温速度で800℃まで昇温した。800℃で1時間保持した後ガスを純ヘリウムに切換え、0.2 L/minの流量で流しながら60℃/hrの昇温速度で1150℃まで昇温し、1150℃で1時間保持したところ、外径2.5 mm、内径1.3 mm、長さ50 cmの半透明な管状ゲルが得られた。比重はほぼ2.20であった。得られた管状ゲルの両端に、2.5cmφの石英ガラス棒をガラス旋盤を用いて取付け、これを鉛直になるように両端を保持して、黒鉛のリング状ヒーターの中を、リング状ヒーターの周辺にアルゴンガスを流しながら1800℃に保ち、鉛直下方

にはじめ30 ml/minの速度で、その後徐々に速度を上げ、最終的には50 ml/minの速度で、両端を同期させて移動させたところ、管状ゲルは透明な石英ガラス管になっていた。得られた石英ガラス管中には、インクルージョンや気泡は観察されず、波長0.633 $\mu$ mのレーザー光を照射したが散乱は観察されなかった。真円度は16 $\mu$ m、真直度は0.5 mm、テーバーは10 $\mu$ mであった。比較のためリング状ヒーターの中を通す際上端のみを保持したところ、試料の上端の径は下端の径より2 mm小さくなってしまった。

## 〔実施例7〕

エチルシリケート( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ )200 ml, 0.02N塩酸80 mlを混合、激しく攪拌して均一なゾルを得た。このゾルに0.1 Nアンモニア水を加えpH値を5に調整し、その280 mlを内径10 cm、長さ10 cmのポリプロピレン製円筒形容器にとり、管軸のまわりに300 rpmで回転させると1時間後にゲル化した。得られた管状ゲルを60℃で10日間乾燥させると外径6.7 cm、内径5.4 cm、

N塩酸160 ml、微粉末シリカ66 gを混合、激しく攪拌し、超音波照射、遠心分離、炉過を行い、均質度の高いゾルを得た。このゾルに、0.1 Nアンモニア水を加えpH値を5に調整した後炉過し、その280 mlを内径10 cm、長さ10 cmのポリプロピレン製円筒形容器にとり、管軸のまわりに300 rpmで回転させると1時間後にゲル化した。得られた管状ゲルを60℃で10日間乾燥させると外径7 cm、内径5.6 cm、長さ7 cmの乾燥ゲルが得られた。得られた乾燥ゲルをガス置換炉中で純酸素を0.2 l/minの流量で流しながら、60℃/hrの昇温速度で1000℃まで昇温し、1000℃で1時間保持した後ガスを純ヘリウムに切換え、0.2 l/minの流量で流しながら、60℃/hrの昇温速度で1400℃まで昇温し、1400℃で1時間保持したところ、管状ゲルは、比重2.20、外径5 cm、内径4 cm、長さ5 cmで、透明な石英ガラス管になっていた。得られた石英ガラス管中には、直径数 $\mu$ mのインクルージョンおよびマイクロバライトが観察されたが、気泡は全く観察されなかった。得

長さ6.7 cmの乾燥ゲルが得られた。得られた乾燥ゲルをガス置換炉中で純酸素を0.2 l/minの流量で流しながら、30℃/hrの昇温速度で600℃まで昇温した。600℃で1時間保持した後ガスを純ヘリウムに切換え、0.2 l/minの流量で流しながら15℃/hrの昇温速度で1100℃まで昇温し、1100℃で1時間保持したところ、管状ゲルは比重2.20、外径4.5 cm、内径3.6 cm、長さ4.5 cmで、透明な石英ガラス管になっていた。得られた石英ガラス管中には直径数 $\mu$ mのインクルージョンが観察されたが、気泡は全く観察されなかった。得られた石英ガラス管を黒鉛発熱炉中に管軸が鉛直になるように立て、ヘリウムを0.5 l/minの流量で流しながら1500℃まで加熱した。得られた石英ガラス管中には、インクルージョンや気泡は観察されず、波長0.633 $\mu$ mのレーザー光を照射したが、散乱は観察されなかった。また、真円度は18 $\mu$ mであった。

## 〔実施例8〕

エチルシリケート( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ )200 ml, 0.02

られた石英ガラス管を黒鉛発熱炉中に管軸が鉛直になるように立て、ヘリウムを0.5 l/minの流量で流しながら2000℃まで加熱した。得られた石英ガラス管中には、インクルージョンや気泡は観察されず、波長0.633 $\mu$ mのレーザー光を照射したが、散乱は観察されなかった。また、真円度は20 $\mu$ mであった。

## 〔実施例9〕

エチルシリケート( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ )132 ml, エタノール660 ml, アンモニア水(29%)40 ml, 水43 mlを混合、激しく攪拌した後、減圧濃縮して100 mlとした。これに2 N塩酸を加えpH値を4.5に調整した。これを第1の溶液とする。

エチルシリケート108 mlと0.02N塩酸35 mlを混合、激しく攪拌した。これを第2の溶液とする。

第1の溶液と第2の溶液を混合し、0.1 Nアンモニア水を加えpH値を5に調整した後、体積を280 mlに調整し、内径10 cm、長さ10 cmのポリプロピレン製円筒形容器にとり、管軸のまわりに300 rpmで回転させると1時間後にゲル化した。得ら

れた管状ゲルを60℃で10日間乾燥させると外径7 cm、内径5.6 cm、長さ7 cmの乾燥ゲルが得られた。得られた乾燥ゲルをガス置換炉中で純酸素を0.2 l/minの流量で流しながら、60℃/hrの昇温速度で700℃まで昇温し、700℃で3時間保持した後、ガスを塩素を10%含むヘリウムに切換え、1 l/minの流量で流しながら60℃/hrの昇温速度で1000℃まで昇温した。1000℃でガスを純酸素に切換え、0.2 l/minの流量で流しながら1000℃で3時間保持し、60℃/hrの昇温速度で1050℃まで昇温した後ガスを純ヘリウムに切換え、0.2 l/minの流量で流しながら、60℃/hrの昇温速度で1250℃まで昇温し、1250℃で3時間保持したところ、管状ゲルは、比重2.20、外径5 cm、内径4 cm、長さ5 cmで、透明な石英ガラス管になっていた。得られた石英ガラス管中には直径数μmのインクルージョンが観察されたが、気泡は全く観察されなかった。得られた石英ガラス管を黒鉛発熱炉中に管軸が鉛直になるように立て、ヘリウムを0.5 l/minの流量で流しながら

ら1700℃まで加熱した。比較のため、管軸を鉛直から5°、10°、15°、20°傾けたものも作成した。得られた石英ガラス管中には、インクルージョンや気泡は観察されず、波長0.633μmのレーザー光を照射したが、散乱は観察されなかった。また、赤外分光法により水酸基濃度を測定したところ、水酸基濃度は1 ppm以下であった。真円度は、管軸を鉛直にしたもの、5°、10°、15°、20°傾けたものは、順に、16 μm、17 μm、19 μm、24 μm、31 μmであり、管軸の鉛直からの傾きが10°を超えると、真円度がかかなり悪化することがわかる。

(実施例10)

実施例1と同様に管状ゲルを作成し乾燥した。得られた管状ゲルをガス置換炉中で純酸素を0.2 l/minの流量で流しながら、60℃/hrの昇温速度で800℃まで昇温し、800℃で1時間保持した後ガスを純ヘリウムに切換え、0.2 l/minの流量で流しながら60℃/hrの昇温速度で1150℃まで昇温し、1150℃で1時間保持したところ、

外径5 cm、内径4 cm、長さ5 cmの半透明な管状ゲルが得られた。比重はほぼ2.20であった。得られた管状ゲルの両端に、5 cmφの石英ガラス棒をガラス旋盤を用いて取付け、これを鉛直になるように両端を保持して、黒鉛のリング状ヒーターの中に、リング状ヒーターの周辺にアルゴンガスを流しながら1900℃に保ち、鉛直下方に20 cc/minの速度で送り、40 cc/minの速度で引き出したところ、外径3.5 cm、内径2.8 cm、長さ10 cmの石英ガラス管が得られた。得られた石英ガラス管中には、インクルージョンや気泡は観察されず、波長0.633 μmのレーザー光を照射したが、散乱は観察されなかった。また、真円度は20 μm、テーバーは20 μmであった。

(実施例11)

エチルシリケート ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) 200 ml, 0.02 N塩酸108 ml, 微粉末シリカ42 g, 微粉末アルミナ4.2 gを混合、激しく攪拌し、超音波照射、遠心分離、炉過を行い、均質度の高いゾルを得た。このゾルに0.1 Nアンモニア水を加え、pH値を

5に調整した後炉過し、その280 mlを内径10 cm、長さ10 cmのポリプロピレン製円筒容器にとり、管軸のまわりに300 rpmで回転させると1時間後にゲル化した。得られた管状ゲルを60℃で10日間乾燥させると外径7 cm、内径5.6 cm、長さ7 cmの乾燥ゲルが得られた。得られた乾燥ゲルをガス置換炉中で純酸素を0.2 l/minの流量で流しながら、60℃/hrの昇温速度で1000℃まで昇温した。1000℃で1時間保持した後ガスを純ヘリウムに切換え、0.2 l/minの流量で流しながら、60℃/hrの昇温速度で1450℃まで昇温し、1450℃で1時間保持したところ、管状ゲルは、外径5 cm、内径4 cm、長さ5 cmで、ΔをBに対して5 atmを含む石英ガラス管になっていた。得られた石英ガラス管中には、直径数μmのインクルージョンや結晶が観察されたが、気泡は全く観察されなかった。得られた石英ガラス管を黒鉛発熱炉中に管軸が鉛直になるように立て、ヘリウムを0.5 l/minの流量で流しながら2100℃まで加熱した。得られた石英ガラス管中には、イン



クルージョンや結晶や気泡は観察されず、波長 0.633 $\mu$ m のレーザー光を照射したが、散乱は観察されなかった。また、真円度は 15  $\mu$ m であった。また、微粉末アルミナ 4.2 g の代わりに、微粉末チタニア 6.5 g を加え、同様の処理を行ったものは、チタニアを 5 mol 含む石英ガラス管が作成でき、インクルージョンや結晶や気泡は観察されず、波長 0.633 $\mu$ m のレーザー光を照射したが、散乱は観察されなかった。また、真円度は 15  $\mu$ m であった。

#### 〔実施例 12〕

エチルシリケート ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ )、178 ml、エタノール 70 ml、0.02N 塩酸 14 ml を混合、攪拌した。1 時間後トリイプロポキシボロン ( $\text{B}(\text{i-OC}_2\text{H}_5)_3$ ) 19 g を加えさらに 1 時間攪拌後、0.02N 塩酸 148 ml を加え 1 時間攪拌した。これに微粉末シリカ 66 g を加え、攪拌、超音波照射、遠心分離、炉過を行い均質度の高いゾルを得た。このゾルに 0.1 N アンモニア水を加え、pH 値を 5 に調整した後炉過し、その 280 ml を内径 10 cm、長

さが 10 cm のポリプロピレン製円筒容器にとり、管軸のまわりに 300 rpm で回転させると 1 時間後にゲル化した。得られた管状ゲルを 60℃ で 10 日間乾燥させると外径 7 cm、内径 5.5 cm、長さ 7 cm の乾燥ゲルが得られた。得られた乾燥ゲルをガス置換炉中で純酸素を 0.2 l/min の流量で流しながら、60℃/hr の昇温速度で 600℃ まで昇温した。600℃ で 1 時間保持した後ガスを純ヘリウムに切換え、0.2 l/min の流量で流しながら、60℃/hr の昇温速度で 1200℃ まで昇温し、1200℃ で 1 時間保持したところ、管状ゲルは外径 5 cm、内径 4 cm、長さ 5 cm で、B を Si に対して 5 at% 含む石英ガラス管になっていた。得られた石英ガラス管中には、直径数  $\mu$  のインクルージョンが観察されたが、気泡は全く観察されなかった。得られた石英ガラス管を黒鉛発熱炉中に管軸が鉛直になるように立て、ヘリウムを 0.5 l/min の流量で流しながら 1600℃ まで加熱した。得られた石英ガラス管中には、インクルージョンや気泡は観察されず、波長 0.633 $\mu$ m のレーザー光を照射し

たが、散乱は観察されなかった。また、真円度は 17  $\mu$ m であった。また、トリイプロポキシボロンの代わりに、テトラエトキシゲルマニウム 25 g を加え、同様の処理を行ったものは、Ge を Si に対して 5 at% 含む石英ガラス管が作成でき、インクルージョンや気泡は観察されず、波長 0.633  $\mu$ m のレーザー光を照射したが、散乱は観察されなかった。真円度は 17  $\mu$ m であった。

#### 〔発明の効果〕

以上述べたように本発明によれば、ゾルーゲル法による石英ガラス管の製造において、焼結後の管状ゲルあるいは石英ガラス管を鉛直に保持し、1500～2200℃ に加熱するので、寸法精度を悪化させることなく石英ガラスの光学的性質を著しく向上させることができる。したがって極めて高い品質と、極めて高い精度の両方が要求される分野、例えば光ファイバー用ジャケット管等に広く応用することができる。また  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{O}_2$  等を添加した石英ガラス管も同様に製造でき、本実施例以外の元素を添加した石英ガ

特開昭 62-46933 (8)

ラス管も同様に製造することができる。また、石英ガラス様の製造にも同様に応用できるので、光ファイバー用母材等多方面に応用が期待される。

#### 図面の簡単な説明

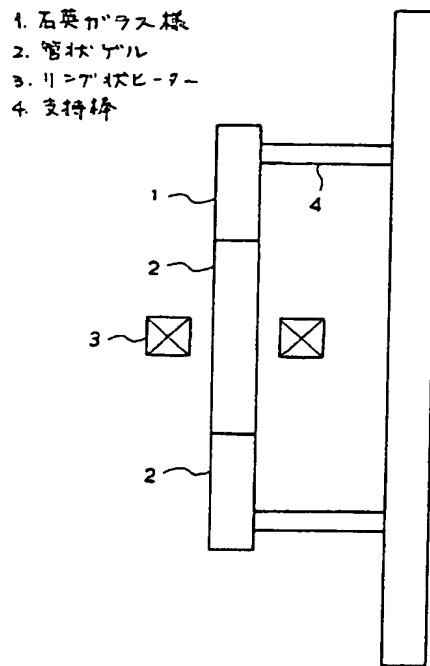
第 1 図は、本発明の実施例において、管状ゲルあるいは石英ガラス管をリング状ヒーターに通す際の説明図である。

- 1・・・石英ガラス棒
- 2・・・管状ゲル
- 3・・・リング状ヒーター
- 4・・・支持棒

以 上

出願人 株式会社諏訪精工舎  
代理人 弁理士 坂 上





リン酸状ヒーターの説明図

第 1 図